

#13  
E

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59071324 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 04 . 84**

(51) Int. Cl

**C08G 18/83**  
**C08G 18/42**

(21) Application number: **57181921**

(22) Date of filing: **16 . 10 . 82**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **ABE YOICHI**  
**NINOMIYA YOSHIGO**  
**ONISHI KIYOSHI**

(54) **WATER-DISPERSIBLE RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** A water-dispersible resin composition capable of forming a film having improved water resistance, corrosion resistance, and chemical resistance, having fast-drying properties and stability especially useful as paint, containing a specific alkyd resin modified with urethane as a film-forming component.

**CONSTITUTION:** A composition consisting of an alkyd

resin modified with urethane obtained by subjecting a terminal isocyanate prepolymer of an alkyd polyol containing a polyoxyethylene glycol residue, modified with an acid or fatty acid, having 5W40 acid value, to chain extension with 0.7W1.1 equivalent primary and/or secondary diamino compound based on 1 equivalent terminal isocyanate group in the prepolymer in water, neutralizing simultaneously a carboxyl group in the polyol with a basic compound.

**COPYRIGHT:** (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71324

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 18/83  
18/42

識別記号

庁内整理番号  
7019—4 J  
A 7019—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑭ 水分散性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—181921  
⑯ 出 願 昭57(1982)10月16日  
⑰ 発 明 者 阿部庸一  
泉大津市条南町4—17  
⑱ 発 明 者 二宮善吾

⑲ 発 明 者

堺市新金岡3—4—1

大西清

堺市晴美台3—14晴美台団地3  
—508号

⑲ 出 願 人

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58  
号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水分散性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリオキシエチレングリコール残基を含んだ、油または脂肪酸で変性された炭価が5～40なるアルキドポリオールに、有機ポリイソシアネート化合物とポリオキシエチレングリコールとを反応せしめて得られたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

2. 前記プレポリマーが、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオールに、有機ポリイソシアネート化合物とポリオキシエチレングリコールとを反応せしめて得られたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記プレポリマーが、ポリオキシエチレングリコール残基を含んだ、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオールに有機ポリイソシアネート化合物を反応せしめて得られたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 前記プレポリマーが、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオールに、末端 NCO基含有ポリオキシエチレングリコールを反応せしめて得られたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. 前記したポリオキシエチレングリコール残基を含んだ、油または脂肪酸で変性された炭価が5～40なるアルキドポリオールが、油または脂肪酸(a)の10～60重量部、多価アルコール(b)の10～50重量部、多価カルボン酸またはそれらの無水物(c)の10～60重量部、平均分子量が600～10000なるポリオキシエチレングリコール(d)の5～20重量部、およびエポキシ化合物(e)の0～50重量部を上記の割合で反応せしめて得られたものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる水分散性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳細には、特定のウレタン化アルキド樹脂を皮膜形成成分とする、とくに耐水性、耐食性および耐薬品性にすぐれた皮膜を与える速乾性で、かつ安定なる水分散性樹脂組成物に関するものである。

水系塗料は低公害、省資源および安定性などの点で、近年は特に注目されてきているが、これまでの水系塗料は、總じて塗膜の乾燥性、耐水性及び耐食性に劣るという欠点

を有している処から、解決されねばならぬ幾多の問題を残している。

その中でも、アルキド樹脂塗料はすぐれた顔料分散性及び塗膜作業性、バランスのとれた塗膜性能を有すると共に、安価である処から、早くから水系への転換が進められてきたが、このアルキド樹脂塗料には大別して水溶性と水分散性との二通りのものがあり、まず水溶性アルキド樹脂塗料にあっては、樹脂それ自体は上述した如き特長を有するものの、ポリマー骨格中に多数のカルボキシル基を含んでいるために耐水性および耐アルカリ性に劣り、加えて多量の水溶性溶剤を含むために、公害対策上、実用的なものとは言えないし、次に、水分散性アルキド樹脂塗料についてみれば、たとえば特公昭55-34189号公報にも記載されているポリオキシエチレングリコール変性の自己乳化型アルキド水分散体において、先の水溶性タイプのものに比べて酸価が低いために耐水性は比較的良好であるが、このものは複乳化方式である処から、適用されるべきポリマーの分子量や粘度も制限を受け易く、とくに常温乾燥型塗料として用いた場合などには、塗膜の耐水性や乾燥性に今一つの難点があると告げる。

しかるに、本発明者らはこうした従来技術における種々の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アルキド樹

脂とポリウレタン樹脂とのそれぞれの性能を兼ね備えたと共に、従来の水溶性アルキド樹脂や水分散性アルキド樹脂に比べて速乾性、耐薬品性、耐食性および耐水性にもすぐれた安定な水分散性樹脂組成物が得られることを見出して、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明はポリオキシエチレングリコール残基を含んだ、油または脂肪酸で変性された酸価が5~40なるアルキドポリオール（以下、これをポリオキシエチレングリコール変性アルキドポリオールともいう。）は、水中において、該ポリオキシエチレングリコール中の末端イソシアネート基の1当量に対して0.7~1.1当量の第一級および/または第二級のジアミノ化合物で鎖伸長させると同時に、該ポリオール中のカルボキシル基を塩基性化合物で中和せしめて得られる水分散性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の組成物を得るに当たって、上記のポリオキシエチレングリコール残基を含み、かつ、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオール（以下、これをポリオキシエチレングリコール変性アルキドポリオールともいう。）は、公知慣用の縮合化手段、たとえば窒素雰囲気下に170~270℃でなる温度で、後掲する如き各原料成分(a)~(d)、あるいは(a)~(e)を、一括仕込み方式または分割添加方式により所望の酸価および粘度となるまで脱水縮合反応を行って得られるものであるが、当該ポリオキシエチレングリコー

ル変性アルキドポリオールの数平均分子量としては500~5000、好ましくは500~3000なる範囲が適当であって、500未満では本発明の目的組成物における塗膜の乾燥性および耐水性が劣るし、逆に5000を超えると、当該ポリオールを用いて得られる前記プレポリマーとしての粘度が上昇することとなり、その結果は水分散化工程における操作を困難なものにすると共に、目的組成物の安定性をも劣化させることになるので好ましくない。

他方、当該ポリオキシエチレングリコール変性アルキドポリオールの酸価としては5~40、好ましくは10~30なる範囲が適当であって、5未満ともなると目的組成物の安定性や顔料分散性に劣るようになるし、逆に40を超えると塗膜の耐水、耐アルカリ性が劣るようになるので好ましくない。

本発明の組成物を得るに当たって用いられる原料成分の一つとして油または脂肪酸(a)があるが、それらには乾性油、半乾性油もしくは不乾性油またはこれらから誘導される脂肪酸と、さらに合成脂肪酸とがあり、そのうちでも代表的なものには桐油、大豆油、あまに油、ひまし油、臘水ひまし油、サフラワー油、トール油、綿実油、やし油、パーム油およびこれらから得られる各種脂肪酸、ならびに合成で得られるパーサティック酸などがある。当該油または脂肪

酸(a)は単独でまたは混合して用いられる。

そして、当該(a)成分の使用量が余りに多くなると塗膜に硬さが出にくくなるし、余り少なくなると空気硬化性に劣るようになるので、10~60重量部の範囲で用いるのが適当である。

次に、多価アルコール(b)として代表的なものにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチロール-プロピオン酸、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートまたはペンタエリスリトールなどがあるし、多価カルボン酸またはそれらの無水物(c)として代表的なものにはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタルジメチル、テトラヒドロフタル酸、ハイミック酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸、グイマール酸、トリメリット酸、ヘット酸、ドデカンジカルボン酸またはそれらの各種無水物などがある。また、安息香酸、メチル安息香酸またはp-トールuen安息香酸などの各種一塩基酸を併用することもできる。

そして、これら(b)および(c)成分の使用量はそれぞれ10

～50重量部および10～60重量部なる範囲内である。

また、ポリオキシエチレングリコール(Ⅱ)としては平均分子量が600～1000なる範囲のものを用いるのが適当であり、当該(Ⅱ)成分は単独または二種以上を併用してもよい。

そして、当該(Ⅱ)成分の使用量が余りにも少なくなると、目的組成物の安定性が劣るようになるし、逆に余りにも多くなると塗膜の乾燥性や耐水性が劣るようになるので、5～20重量部の範囲内で用いるのが適当である。

さらに必要に応じて、エポキシ化合物(Ⅲ)をも用いることができるが、当該(Ⅲ)成分として代表的なものには「エピクロン 850、1050、4050または7050」（大日本インキ化学工業株式会社製）などの如き各種ビスフェノール型エポキシ樹脂がある。

そして、当該(Ⅲ)成分を使用する場合にあっては、前記した(Ⅱ)～(Ⅳ)なる各成分の使用割合に相応させて当該成分の使用量を50重量部までとすべきであり、かかる制限量を超えて多く使用するときは屋外露置時において塗膜にチョーキングが発生するようになり実用上好ましくない。

かくして得られるポリオキシエチレングリコール変性アルキドポリオールを用いて前記の末端 NCO プレポリマーを調製するには、このアルキドポリオールと過剰量の有機ポ

リイソシアネート化合物とを常法に従って、たとえば40～140℃、好ましくは60～120℃なる温度で反応させるのもその一つであり、このさい、無溶剤下で反応を行ってもよいが、反応を均一に行うためにはジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、酢酸エチルまたはテトラヒドロフランなどの如き、NCO基に対して不活性で、かつ、水との親和性の大きい有機溶剤を使用するのがよい。

ここで、前記有機ポリイソシアネート化合物としては脂肪族、脂環族もしくは芳香族の各種ポリイソシアネート類が単独で、あるいは組み合わせられて用いられるが、そのうちでも代表的なものを挙げれば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイ

ソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートなどである。

而して、前述した如き方法によって末端 NCO 基含有プレポリマーを得るには上記した如き有機ポリイソシアネート化合物中の NCO 基と、前記アルキドポリオール中の OH 基との比率  $\text{NCO}/\text{OH}$  が 1.3～2.5、好ましくは 1.5～2.0 となるようにして反応せしめるのがよい。

この場合において  $\text{NCO}/\text{OH}$  が 1.3 未満であると、得られるプレポリマーがゲル化する傾向にあって好ましくなく、逆に 2.5 を超えると該プレポリマーの水への親和力が低下してきて水分散化させ難くなるので好ましくない。

別に、当該末端 NCO プレポリマーを調製する方法として、前掲した如き(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)、あるいは(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)から得られる、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオールに、前記有機ポリイソシアネート化合物と前記ポリオキシエチレングリコール(Ⅱ)とをそれぞれ反応させる方法もあるし、さらに、たとえば前掲の(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)、あるいは(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)から得られる、油または脂肪酸で変性されたアルキドポリオールに、たとえば前記有機ポリイソシアネート化合物と前掲のポリオキシエチレングリコール(Ⅱ)とから得られる NCO 末端のポリオキシエチレングリコールを反応させる方法もあるが、これらはいずれの場

合においても、前述の如き  $\text{NCO}/\text{OH}$  比が 1.3～2.5、好ましくは 1.5～2.0 となるようにして反応せしめるのがよい。

但し、この  $\text{NCO}/\text{OH}$  比が上述された範囲内であっても、前記アルキドポリオールが目的組成物の固形分中 50 重量%未満になると、アルキド樹脂としての特長である顔料分散性や可操性が劣るようになるし、他方、前記有機ポリイソシアネート化合物が目的組成物の固形分中 10 重量%未満になると、塗膜の乾燥性や耐薬品性が劣るようになる点には留意する必要がある。

このようにして得られる末端 NCO プレポリマーは、必要に応じて、前掲した如き各種の有機溶剤で希釈してもよい。

次いで、この末端 NCO プレポリマーは予め水に溶解し、水と分散混合させておいて、当該プレポリマー中の末端 NCO 基に対して 0.7～1.1 当量の第一級および/または第二級のジアミノ化合物を反応させる一方で、アルキドポリオール中のカルボキシル基に対して 0.7～1.1 当量の塩基性化合物をも反応させて、このプレポリマーを延伸長せしめると共にアルキドポリオールのカルボキシル基の一部または全部を中和せしめ、しかるのち有機溶剤が存在する場合には、必要の程度、たとえば減圧蒸留によるとかして、この溶剤を除去して目的とするウレタン化アルキド樹脂の分散体を得られる。

このさい、末端 NCO プレポリマーを鎖伸長させたのちに改めて中和せしめるという方法によった場合には、不安定な分散状態にある、樹脂と水との混合物としてしか得られなくなるし、これとは逆に、該プレポリマーを中和したのちに改めて鎖伸長せしめるという方法によった場合には、生成物が水に可溶化され得なく、塊になってしまうので、いずれも好ましい方法とは言えない。

ここで、前記した第一級または第二級のジアミノ化合物として代表的なものにはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジンまたはイソホロンジアミンなどの脂肪族、脂環族および芳香族ジアミンあるいはヒドラジン類があるが、これらは単独でも二種以上の混合の形で使用できる。

このジアミノ化合物の使用量が前記プレポリマー中の末端 NCO 基に対して 0.7 当量よりも少ない場合には、得られる樹脂は強度が小さく、変着色され易く、しかも樹脂分散体（水分散性樹脂組成物）の保存安定性が悪くなるし、逆に 1.1 当量よりも多い場合にも、得られる樹脂が変着色され易く、しかも樹脂分散体の保存安定性が悪くなるので、

塗装時においてタレにくいという特長をも有する。

而して、本発明の組成物は特に塗料用として有用なものであり、本発明組成物には、必要に応じて、さらに可塑剤、エマルジョンないしはラテックスの如き他の水分散性樹脂組成物または水溶性樹脂をもブレンドすることもでき、それにより適宜改質せしめることができるし、本発明組成物を常温乾燥ないしは強制乾燥用として用いる場合には金属ドライヤーを添加せしめて空硬化の促進をはかることが好ましく、かかるドライヤーとして代表的なものにはコバルト、鉛、ジルコニウムまたはカルシウムなどのナフテン酸塩があり、これらは単独でも二種以上の混合の形で用いることができるが、これら各種の添加剤成分はいずれも水分散化されているのが好ましく、これら各添加剤成分の使用量は本発明組成物の固形分 100 重量部に対して 0.05 ~ 0.5 重量部なる範囲が好ましい。

本発明の組成物を塗料用として使用する場合において、噴霧を施き付け硬化せしめるにさいしては、本発明組成物にはさらにアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート、エポキシ樹脂などの硬化剤成分をも配合させてもよく、アミノ樹脂として代表的なものにはメラミン樹脂、尿素・ベンゾグアナミン樹脂または尿素樹脂などがあるが、かかる硬化剤成分は水溶液あるいは水分散液の形で使用されるのが

いずれも好ましくない。

他方、本発明において使用される中和剤成分とも言うべき前記の塩基性化合物として代表的なものにはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンもしくはトリ-n-ヘキシルアミンの如き第三級アミン類；または水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくは炭酸カリウムの如き無機塩基などがあるが、これらは単独でも二種以上の混合の形で使用することができる。

そして、この塩基性化合物の使用量が 0.7 当量よりも少ない場合には、樹脂分散体の保存安定性が劣るようになるし、1.1 当量よりも多い場合には樹脂の耐水性が劣るようになるので、いずれも好ましくない。

かくして得られる本発明の水分散性樹脂組成物は、従来型アルキド樹脂に比べて速乾性であるし、ウレタン結合を有しているために密着性、耐摩耗性および耐薬品性にもすぐれるものであり、しかもアルキド樹脂に特有の顔料分散性および黄変作用性をも保有していることから、従来型アクリル系エマルジョンに比して光沢や外観仕上がりの上で大きな特長をも有するものである。

また、水溶性樹脂に比して樹脂中の親水基が極端に少ないことから、耐水性および耐アルカリ性にもすぐれ、さらに

望ましく、その使用量は本発明組成物の固形分 100 重量部に対して 5 ~ 30 重量部なる範囲内が適当である。

塗装方法としては刷毛塗り、ディッピング、エアスプレー塗装などの慣用の手段が適用できる。

塗料以外の分野としては、紙または皮革などの被覆剤、繊維または織物用の含浸剤、毛皮用のバインダーをはじめ、接着剤、裏張り剤あるいは皮仕上げ剤などが挙げられる。

次に、本発明を参考例、実施例、比較例、応用例および比較応用例により具体的に説明するが、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 参考例 1 (アルキドポリオールの調製例)

攪拌機、温度計および不活性ガス導入管の付いた 4 口ガラス製フラスコに、大豆油脂肪酸 408 部、無水フタル酸 266 部、トリメチロールプロパン 253 部、ネオペンチルグリコール 20 部および「PEG 1000」(第一工業製限融製のポリオキシエチレングリコール) 53 部を仕込んで 210℃ に加熱して酸価が 15 となるまで縮合を進めた後、粘度 (60% ブチルセロソルブ溶液として 25℃ で測定されたガードナー・ホルツ粘度；以下同様) が E ~ F で、水酸基価が 120 なるアルキドポリオールが得られた。

#### 参考例 2 (同上)

参考例 1 と同様の装置を用い、あまに油の 385 部を仕

込んで260℃まで加熱した処で、水酸化リチウムの0.2部およびベンタエリスリトールの150部を仕込んでエステル交換反応を行い、しかるのち200℃まで冷却させてから無水フタル酸の321部、ネオペンチルグリコールの140部および「PEG #600」の110部を加えて縮合を進めて、酸価が20で、粘度がJで、かつ水酸基価が160なるアルキドポリオールを得た。

#### 参考例3 (同上)

参考例1と同様の装置に、サフラワー油362部、無水フタル酸306部、グリセリン183部、プロピレングリコール15部および「PEG #2000」50部を仕込んで200℃まで加熱して酸価が22となるまで縮合せしめた処、粘度がPで、かつ水酸基価が65なるアルキドポリオールが得られた。

#### 参考例4 (同上)

参考例1と同様の装置に、大豆油脂肪酸322部、無水フタル酸210部およびネオペンチルグリコール209部を仕込んで220℃まで加熱して酸価が15となるまで縮合させたのち、150℃まで冷却してから「エビクロン1050」の197部および「PEG #1000」の63部を加えて210℃まで加熱して酸価が12となるまで縮合を進めた処、粘度がMで、かつ水酸基価が71なるエポキシ変性ア

ルキドポリオールが得られた。

しかるのち、40℃まで冷却してから140部のメチルエチルケトンを加えて希釈せしめ、次いでこれを予め1297部の水に44.2部のピペラジンと13部のトリエチルアミンとを溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に加えて行って鎖伸長と同時に中和をも行った。

次いで、この反応生成物から減圧下、65℃でメチルエチルケトンを除去せしめた処、不揮発分(以下、NVと略記する。)が38.5%で、pHが7.8で、かつ、粘度(25℃におけるブルック・フィールド粘度;以下同様)が350cpsなる半透明の目的組成物が得られたが、このものは無限に水希釈できるし、40℃に3ヶ月間の貯蔵後においても何らpHおよび粘度の変化が認められなく極めて安定であった。

この水分散性樹脂組成物の100部に1.0部の「ディックネート3111」(大日本インキ化学工業株式の水分散性ナフテン酸コバルトの3%溶液)を加えてよく混合させたのち、かくして得られたクリヤー塗料をガラス板に乾膜厚が25μmとなるように塗布した処、指触10分なる結果が得られたが、これは本発明組成物の作業性が良好であることを示付けるものである。また、この樹脂組成物を常温で24時間乾燥させて得られた塗膜を48時間に亘って水中に浸漬させた処では、塗膜に何らの変化も認められなかった。

ルキドポリオールが得られた。

#### 参考例5 (同上)

大豆油脂肪酸および無水フタル酸の量を共に306部に、トリメチロールプロパンおよびネオペンチルグリコールの量をそれぞれ273部および7部に變更させ、かつ酸価が72となるまで縮合せしめた他は、参考例1と同様にして粘度がGで、かつ水酸基価が120なるアルキドポリオールを得た。

#### 参考例6 (同上)

参考例1と同様の装置に、トール油脂肪酸300部、イソフタル酸220部、トリメチロールプロパン130部、エチレングリコール50部および「PEG #2000」300部を仕込んで220℃まで加熱して酸価が12となるまで縮合を進めた処、粘度がKで、かつ水酸基価が65なるアルキドポリオールが得られた。

#### 実施例1

参考例1のアルキドポリオールの500部を減圧下に100℃で脱水させてから50℃まで降温させて214.3部のメチルエチルケトンを加えて十分に攪拌混合し、さらに259部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを加えて70℃に昇温させて同温度で2時間反応せしめた処、末端NCO基を有するプレポリマーの溶液が得られた。

#### 実施例2

参考例2のアルキドポリオールの500部を減圧下に100℃で脱水させてから50℃まで冷却し、ここへ102部のメチルエチルケトンを加えて十分に攪拌して均一なる溶液となしてから、240部のヘキサメチレンジイソシアネートを加えて70℃で5時間反応させた処、末端NCO基を有するプレポリマーの溶液が得られた。

次いで、30℃に冷却してから284部のアセトンを加えて希釈したのち、これを予め71部の2-メチルピペラジンと14部のトリエチルアミンとを1167部の水に溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に注加して鎖伸長を行うと同時に中和をも行った。このさい、約80℃に及ぶ温度上昇と増粘とが観察された。

しかるのち、粘稠で透明なる反応生成物から減圧下、55℃で脱溶剤せしめて、NVが41.5%、pHが8.0、粘度が550cpsなる半透明の目的組成物を得た。

このものは水で無限に希釈できるし、40℃に3ヶ月間の貯蔵によってもpHおよび粘度共に何らの変化もなく極めて安定であった。

この水分散性樹脂組成物についても、実施例1と同様にしてクリヤー塗料の指触乾燥と、常温乾燥塗膜の水浸漬テストとを行った処、指触は5分であったし、水浸漬後の塗

膜にも何ら異状は認められなかった。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様にして脱水された参考例 3 のアルキドポリオール 500 部とトリレンジイソシアネート (2, 4- 1 体と 2, 6- 1 体との異性体混合質量比 = 80 : 20) の 70 部とを、140 部の酢酸エチル中にて、70℃で 4.5 時間反応させ、次いでかくして得られた末端 NCO 基含有プレポリマー溶液中に 430 部のメチルエチルケトンを加えて希釈してから、これを予め 920 部の水に 8.9 部のエチレンジアミンと 15 部のトリエチルアミンとを溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に加えて反応させ、しかるのち得られた反応生成物を減圧下に脱溶剤せしめた後、NV が 38.2%、pH が 7.9 および粘度が 3600 cps なる半透明の目的組成物が得られたが、このものは 40℃に 3 ヶ月間貯蔵されたのちにおいても極めて安定であり、また 24 時間の常温硬化クリアー・フィルムは 48 時間の水浸漬に対しても何ら異状は認められなかった。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様にして脱水された参考例 4 のアルキドポリオール 500 部と、ヘキサメチレンジイソシアネートの 88 部とを、588 部のメチルエチルケトン中で 80℃に 5 時間反応せしめ、次いでかくして得られた末端 NCO 基

ポリオール 500 部とトリレンジイソシアネートの 96 部とを、600 部の酢酸エチル中で 75℃に 3 時間反応させ、次いでかくして得られた末端 NCO 基含有プレポリマーの溶液を、予め 1080 部の水に 48 部のビベラジンと 8.5 部のトリエチルアミンとを溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に加えて反応させ、しかるのち得られた反応生成物から減圧下に脱溶剤せしめて、NV 38.5%、pH 8.4 および粘度 20000 cps なる半透明の対照用の水分散体を得た。

この樹脂分散体から得られたクリアー・フィルムは乾燥性も極めて遅かったし、24 時間に亘る常温硬化によって得られたクリアー・フィルムに対する 24 時間の水浸漬で白化し、かつ膨潤もしていた。

#### 比較例 3

実施例 1 で得られた末端 NCO 基含有プレポリマーの溶液を、予め 44.2 部のビベラジンを 1297 部の水に溶解させて得られたビベラジン溶液中に徐々に注ぎ込んで、まず鎖伸長のみを行った後、プレポリマー溶液の添加が進むにつれて著しく増粘されてきたが、次の操作を続けることにして、さらに中和さすべくトリエチルアミンを加えた後、不均一で不透明なる樹脂液に転じてしまい、得られた樹脂液は、結局の処、二層に分離してしまった。

含有プレポリマーの溶液を、予め 960 部の水に 50 部のビベラジンと 8 部のトリエチルアミンとを溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に加えて反応せしめ、しかるのち得られた反応生成物から減圧下に脱溶剤を行って、NV 40.8%、pH 8.2 および粘度 13000 cps なる微黄色、半透明の目的組成物を得た。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様にして脱水された参考例 5 のアルキドポリオール 500 部とトリレンジイソシアネートの 190 部とを、573 部のメチルイソブチルケトン中で 80℃に 3 時間反応させ、次いでかくして得られた末端 NCO 基含有プレポリマーの溶液を、予め 1140 部の水に 98 部のビベラジンと 38 部のトリエチルアミンとを溶解させて得られたアミン溶液中に徐々に加えて反応させ、しかるのち得られた反応生成物から減圧下に脱溶剤せしめて、NV 40.3%、pH 7.2 および粘度 8500 cps なる半透明の対照用の水分散体を得た。

この樹脂分散体から得られた膜厚 20  $\mu$ m なる 24 時間の常温硬化後のクリアー・フィルムは 24 時間の水浸漬で白化されていたし、しかも膨潤していたことも確認された。

#### 比較例 2

実施例 1 と同様にして脱水された参考例 6 のアルキドポ

#### 応用例 1 ~ 4 および比較応用例 1 ~ 3

以上の各実施例および比較例で得られた各種の水分散体ならびに市販の水溶性アルキド樹脂を用いて、下記に示される如き配合に従って塗料を調製し、それぞれの塗料について経時安定性と、「ボンデライト #144」処理鋼板に塗装し、常温で 7 日間乾燥せしめて得られた各塗膜の諸性能との評価を行った。これらの結果については第 1 表にまとめて示す。

#### (塗料配合)

樹脂 (固形分) / チタン白 / 2.4% ナフテン酸鉛 / 5% ナフテン酸コバルト = 50 / 50 / 0.25 / 0.05 (質量比)

第 1 表

		応 用 例				比 較 応 用 例		
		1	2	3	4	1	2	3 *
塗料の安定性 (50℃に7日間)		異 状 な し				異状なし	減 粘	水 う き
作業性	指 触 乾 燥 (分)	10	12	16	12	20	30	25
	硬 化 乾 燥 (時間)	2	2.5	3	2	4	20	10
塗 膜 性 能	光 沢 (60° 反射)	86	88	88	89	90	88	88
	鉛 筆 硬 度	F	HB	2B	HB	B	3B	F
	ゴ バ ン 目 密 着	100/100				100/100	70/100	100/100
	エリクセン (mm)	7				7		
	デュボン衝撃性 (回)	500g×50cm				500g×50cm	500g×30cm	500g×50cm
耐 性	描 画 密 着	◎				◎	○	◎
	耐 水 性 **	◎	○	○	◎	×	×	×
	耐 食 性 ***	◎	○	○	◎	×	×	×

(注) \* 市販の水溶性フタル酸中油アルキド樹脂を使用した例。

\*\* 25℃の恒温槽中に10日間浸漬したのちの、塗膜上のブリストや白化の状態を目視観察して評価判定。

\*\*\* 35℃±2℃なる条件下で、5%NaCl水溶液を5日間に亘って噴霧させるという「ソルト・スプレー・テスト」を行ったのちの塗膜の発生状態を目視観察して評価判定。

なお、耐水性および耐食性ならびに描画密着の評価は次の通りである。

◎……………優    ○……………良    △……………可    ×……………不可